

<報文>形状記憶効果を利用したTiNi脳動脈瘤クリップの研究

著者	祢津 信彦, 岩淵 隆, 本間 敏夫
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	34
号	1
ページ	67-73
発行年	1978-09-16
URL	http://hdl.handle.net/10097/32756

形状記憶効果を利用した TiNi 脳動脈瘤クリップの研究

祢津 信彦* 岩渕 隆** 本間 敏夫***

A Study of the TiNi Intracranial Aneurysm Clip Having the Shape Memory Effect.
By Nobuhiko NETSU, Takashi IWABUCHI and Toshio HONMA.

Intracranial aneurysm clip is required to be readily applied and removed. The authors have tried to prepare various types of clip of TiNi (Nitinol) having the shape memory effect.

TiNi is a little higher in hardness for its use as the material for intracranial aneurysm clip. In order to make up for this defect, several heat treatments were carried out. Vickers hardness of the TiNi specimen was decreased from Hv 253 to 204 by keeping the specimen for 1h at 700°C and cooling in the furnace.

Four types of TiNi clip were made and their mechanical performance was investigated. The V-type clip cracked at the point of inflection in the bending test. The pin-type clip could not fully occlude the silicon tube as an imitative blood vessel because of its superelasticity. The Yasargil-type clip could not be readily applied to the tube. It was found that the Ag, TiNi wire composite-type clip met all mechanical conditions for practical use and it was removed easily only by local heating.

(Received June 7, 1978)

1. 緒 言

等原子濃度近傍の Ni と Ti の金属間化合物はニチノール (Nitinol) と呼ばれ、顕著な形状記憶効果を示す材料として注目されている。

この形状記憶効果の生ずる原因については数多くの研究がなされ、変形で生ずる応力誘起マルテンサイト変態とマルテンサイト内の可動双晶境界が、逆変態のさいに前と全く逆の径路で母相に戻って変形が完全に消失する現象であることが明らかにされてきた。

一方この特異な形状記憶効果を各方面に応用しようとする試みも多くなされ、月面アンテナ等の宇宙材料、電子回路のブレーカー材料、リベット材料、溶接不能材の接合材料としてすでに用いられ、さらに最近では微小温度差でも作動する nitinol heat engine の開発が米国で試みられている現状である。

また医療関係の分野でも携帯型人工腎臓用ポンプ材、血栓フィルター、コレステロール除去用具等の実用が考案されているが、我が国では特に着脱可能型脳動脈瘤クリップ材としての応用が切望されている¹⁾。

脳動脈瘤の理想的処理方法の一つとして最も屢々行なわれているのは、開頭手術により脳動脈瘤柄部に Fig. 1 に示すような金属製の所謂V字型クリップを掛けて破裂を防止することである。現在このクリップ材としては主に銀、タンタルが使用されているが、掛けそこなったり鉗子で他の細い血管や神経を誤

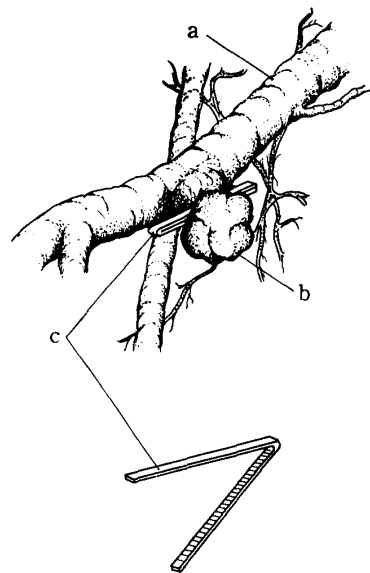


Fig. 1 Ag clip and its application.
a: artery, b: aneurysm,
c: Ag clip

東北大学選鉱製錬研究所報告 第761号 日本金属学会第81回講演大会 (1977.10.3) にて発表

* 東北大学工学研究科

** 弘前大学医学部脳外科

*** 東北大学選鉱製錬研究所

1) T. Iwabuchi, S. Suzuki, K. Ebina & T. Honma; J. Neurosurg., **42** (1975), 733.

って一緒に掛けてしまった場合に簡単に取外して掛け直せるような着脱可能型のクリップの開発が要望されている。

この目的のため特殊弾力性合金を利用したものも考案されているが、ニチノールの形状記憶効果を利用すれば更に軽量小型の着脱可能V字型クリップの作製が可能と考えられ、種々の試験を行った。

ニチノールをクリップ材として用いる場合の欠点の一つは、銀などに比べて著しく硬いことである。

本報告では 1) いかなる条件で熱処理をすれば最もニチノールを軟化させ得るか、2) 形状記憶効果を起こす温度は何度か、3) またいかなる形状のクリップが最も脳動脈瘤クリップとして適しているか等について行った諸実験の結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

TiNi 試料は Edmund Scientific 社製の化学量論濃度の 0.5 mm 厚 TiNi プレートと 0.5 mm ϕ TiNi ワイヤ（商品名 55 Nitinol）を用いた。プレートは電気抵抗測定用に 0.5 \times 0.7 \times 20 mm, 熱処理及び硬度測定用に 0.5 \times 6.0 \times 20 mm, クリップ用に 0.5 \times 0.9 \times 20 mm となるよう切断した。ワイヤはクリップ作製用に 0.5 ϕ \times 30 mm のものを用いた。性能比較試験では 0.4 \times 0.8 \times 20 mm の実用 Ag クリップを基準とした。接合型クリップの作製には 0.4 \times 0.8 \times 30 mm の Ag プレートを使用した。

2.2 熱処理

熱処理用 TiNi 試料は、酸化を防ぐため真空度約 1×10^{-4} mmHg で透明石英管に封入した。加熱はシリコニット発熱体を用いた横型電気炉で行なった。保持温度は、600 $^{\circ}$ C, 700 $^{\circ}$ C, 800 $^{\circ}$ C, また保持時間は、1 hr, 5 hr, 20 hr とした。加熱後各々について、水冷、空冷、炉冷処理を行なった。

2.3 測定法

電気抵抗は 1×10^{-3} mmHg に保った透明石英管内で室温から 200 $^{\circ}$ C までの温度範囲で測定した。加熱はエスビット線が無誘導に巻いた縦型電気炉で行ない、4端子法の 1,000 サイクル交流方式を用いたミリオームメーターと、XY レコーダーを併用して自動記録を行なった。

硬度は、熱処理を施した TiNi 試料をバフ研磨まで行なった後、明石製作所製のマイクロビッカース硬度計で測定した。as-received TiNi 試料について硬度に及ぼす荷重の影響を調べた結果、荷重が 300 g 以下の場合、研磨による加工層の影響で実際より硬く測定されることが分かった。従って、この影響を避けるため荷重を 500 g とした。また荷重速度は 0.1 \sim 0.2 mm/sec, 荷重保持時間は 30 sec とし、一つの試料につき 10 点測定してその平均値を求めた。

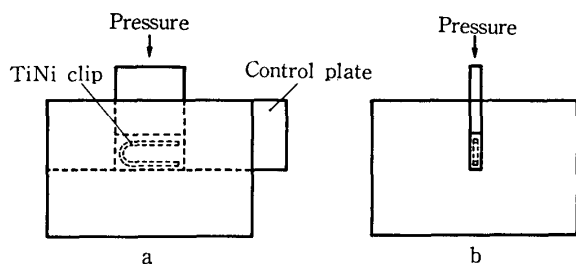


Fig. 2 Schematic representation of the bending apparatus.

a: front elevation, b: side view

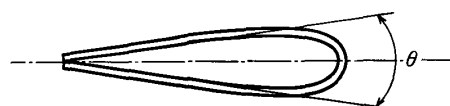


Fig. 3 Definition of the bending angle.

曲げ試験は、試料が横方向に逃げるのを抑えるため、Fig. 2 の装置で徐々に加圧する方法によった。変形量の大きさは、Fig. 3 に示すように試料先端の接触部を基点として引いた接線で作る角度 θ (deg) で評価した。角度の測定は、試料を近接撮影した後約 4 倍に拡大して行なった。

クリップの性能については、定量的な解析が困難なため、実際の使用条件に近い状態で実用 Ag クリップとの抗圧力（血圧に抗して血管を塞ぐ力）の比較により評価した。装置の概略図を Fig. 4 に示した。注射器状の加圧器の先端を二股にし、各々に模擬血管として外径 1.7mm ϕ 、内径 0.7mm ϕ のシリコンチューブを取り付けた。一方に基準 Ag クリップ、他方に TiNi クリップを装着し、装置全体を水槽に浸けた後徐々に加圧した。比較はチューブ先端からの空気の漏れの有無によった。また TiNi クリップの除去は彎曲部を逆変態温度以上に加熱して行なった。

2.4 TiNi クリップの作製

作製した TiNi クリップは、V 字型、ピン型、Yasargil 型、接合型の 4 種類である。前三者では 0.5 \times 0.9 \times 20mm の TiNi プレート、接合型では同サイズの TiNi プレートと、0.5 ϕ \times 30mm TiNi ワイヤ、及び 0.4 \times 0.8 \times 30mm Ag プレートを用了。V 字型は中心部で折り曲げて、またピン型は 2mm ϕ のステンレス棒に巻きつけるようにして作製した。Yasargil 型は、酸化を無視してガスバーナーで直接加熱しながら高温変形し、そのまま室温まで冷却した後低温変形して作製した。接合型は、TiNi プレートあるいは TiNi ワイヤと Ag プレートを点溶接し、補強の意味で 0.2mm ϕ のスチールワイヤを溶接部に巻きつけて作製した。

3. 実験結果と考察

3.1 TiNi クリップの形状記憶温度

TiNi の形状記憶効果は低温相が高温相に変態する時に生ずるので、この逆変態温度を電気抵抗の変化から測定した。

Fig. 5 に as-received TiNi 試料の電気抵抗—温度曲線を示した。横軸は温度 ($^{\circ}$ C)，縦軸は 200 $^{\circ}$ C の比抵抗で規格化した値 ($R/R_{200^{\circ}\text{C}}$) である。冷却時においては約 70 $^{\circ}$ C までは抵抗値は徐々に低下し、その後急激に増加して 42 $^{\circ}$ C で極大となる。極大値を過ぎると室温まで急激に減少する。これよりマルテンサイト変態開始温度 (M_s) は 42 $^{\circ}$ C であることが分かる。加熱の際は 60 \sim 80 $^{\circ}$ C で僅かな変化が見られるが、正確に逆変態温度区間を定めることはできなかった。80 $^{\circ}$ C 付近が逆変態終了温度 (A_f) に対

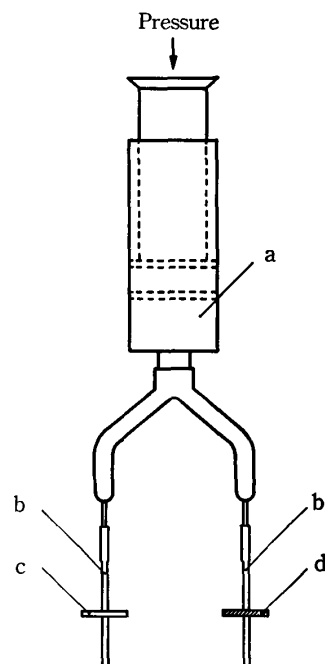


Fig. 4 Schematic representation of the apparatus for pressure test.

a: air, b: silicon tube, c: Ag clip, d: TiNi clip

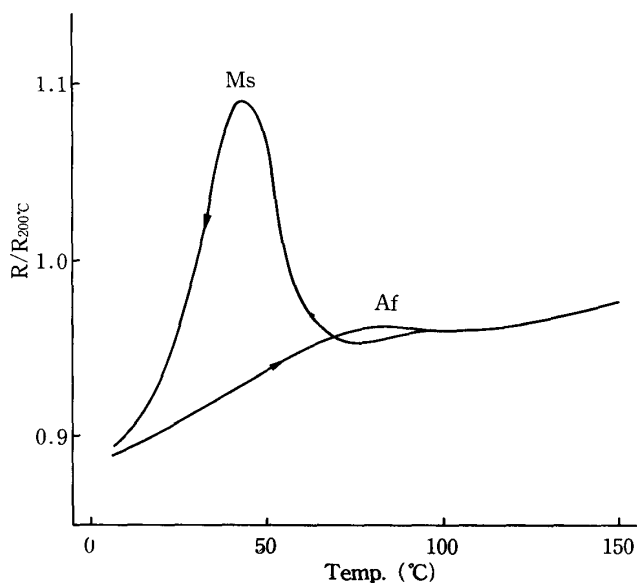


Fig. 5 Resistivity-temperature curve of as-received TiNi.

応する。この A_f 温度が形状記憶効果を生ずる温度である。

TiNi を脳動脈瘤クリップ材として 使用する場合, 脳内温度で永続的に安定であり且つ除去の際の加熱温度が生体組織に影響を及ぼさない程度, すなわち約 60°C 以下でなければならない。本実験で用いた TiNi クリップは逆変態温度がこの上限温度よりやや高いが, 変態温度は Ti と Ni の組成比を変えるか²⁾, あるいは第3元素を添加することにより調整可能である³⁾。

3.2 硬度と機械的性質に及ぼす熱処理の影響

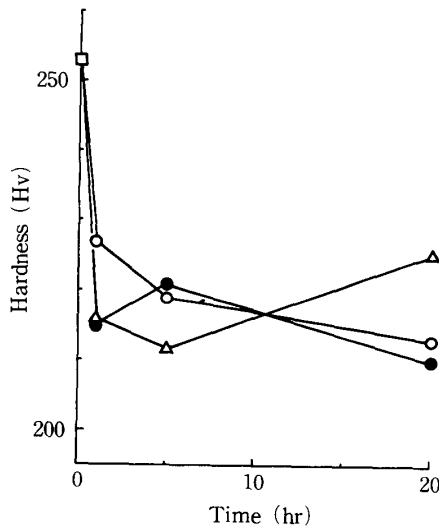


Fig. 6 Effect of heat treatment (water quenching) on the vickers hardness of TiNi.
○ : 600°C , ● : 700°C ,
△ : 800°C

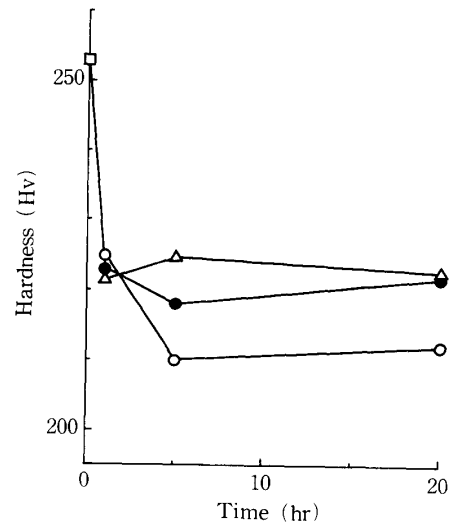


Fig. 7 Effect of heat treatment (air cooling) on the vickers hardness of TiNi.
○ : 600°C , ● : 700°C ,
△ : 800°C

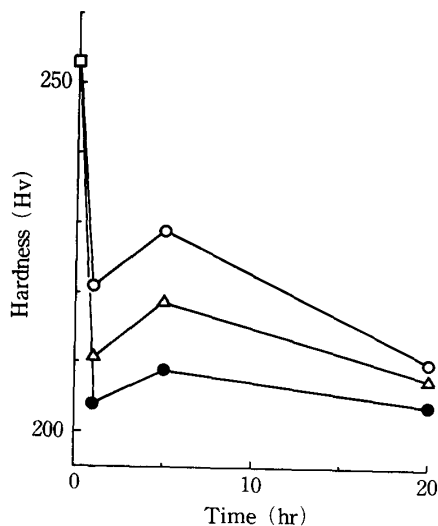


Fig. 8 Effect of heat treatment (furnace cooling) on the vickers hardness of TiNi.
○ : 600°C , ● : 700°C ,
△ : 800°C

Fig. 6, 7, 8 に種々の熱処理を施した TiNi 試料のビッカース硬度測定結果を示した。横軸に保持時間 (hr), 縦軸にビッカース硬度 (Hv) をとり, 保持温度をパラメータとしてプロットした。測定誤差を考慮すると, いずれの場合も 1 hr の熱処理で急激に硬度が低下しているが, それ以上保持時間を長くしても大きな変化はみられない。冷却速度の影響は保持温度と保持時間により異なっており, 一概には結論できない。最も硬度が減少したのは 700°C で 1 hr あるいは 20 hr 保持し炉冷した場合で, この熱処理が軟化に有効である。しかしながら最小硬度値 Hv 204 と as-received 試料の硬度値 Hv 253 との差は Hv 50 程度であり, 大幅に軟化させることはできなかった。

熱処理を施した試料について機械的性質の変化を評価するため曲げ試験を行なった結果, 全ての試料において彎曲部に crack が発生した (Photo 1)。これは破断強度を越える応力が彎曲部外側に集中したためである。crack 発生までの変形量の大きさを硬度の函数として Fig. 9 に示し

2) 本間敏夫 : 日本金属学会会報, **12** (1973), 157.

3) 本間敏夫, 守護喜朗, 松本 実 : 選研彙, **28** (1972), 209.

た. 横軸にビッカース硬度 (Hv), 縦軸に Fig. 3 で定義した変形角すなわちクラック発生時の角度 θ (deg) をとった. θ は最大硬度 Hv 253 に対する値 32° から, 最小硬度 Hv 204 に対する値 10.5° まで減少した. これより硬度が小さいもの程 θ が小, すなわち変形量が大となる傾向があることが分かった.

3.3 TiNi 脳動脈瘤クリップの形状と性能

クリップ作製用 TiNi 試料は, 全て 700°C , 1hr, 炉冷の熱処理を行なったものを用いた.

(i) V 字型

これは Fig. 1 に示した実用 Ag クリップと同タイプのもので, 単に折り曲げるだけという最も簡単な装着機構を持つ. しかしながら曲げ試験を行なった結果, crack が発生するため変形角は最小でも 10.5° であった. チューブを塞ぐには, θ は 0° 近傍にならねばならない. 従ってこのタイプでは, クリップとしての装着機能を果たし得ない.



Photo. 1 Crack at the point of inflection (SEM)

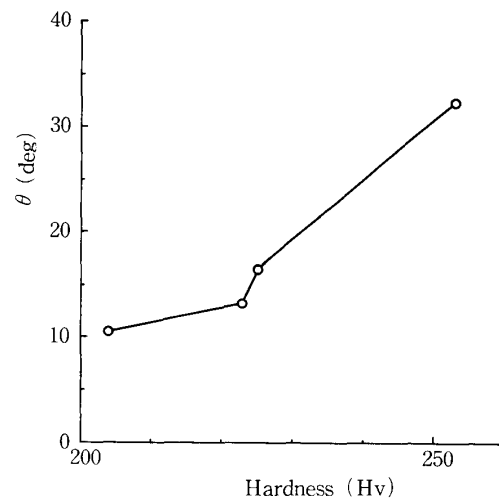


Fig. 9 Relationship between bending angle and vickers hardness.

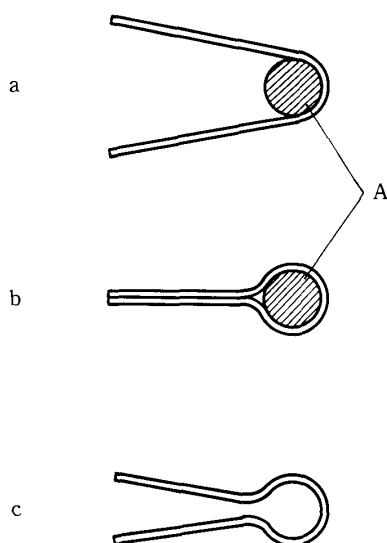


Fig. 10 Deformation process of the pin-type TiNi clip.
A: 2 mm ϕ stainless steel rod

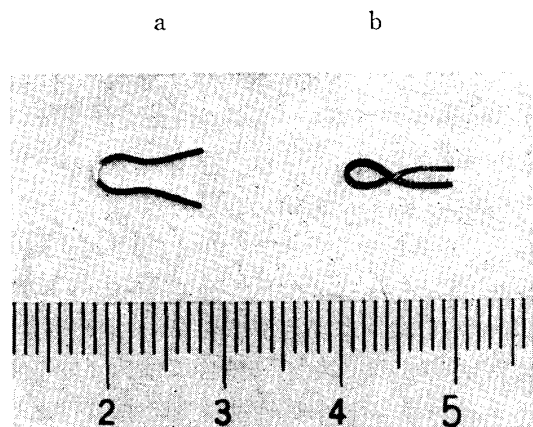


Photo. 2 Pin-type TiNi clip (a) and Yasargil-type TiNi clip (b)

(ii) ピン型

これは crack の発生を防ぐため Fig. 10 (a) (b) のように試料をステンレス棒に巻きつけて変形したものである (Photo. 2 a). この場合彎曲部における応力の集中を緩和できるため, 先端部が密着するまで変形が可能であった. しかしながら応力を除くと彎曲部の弾性により先端部が約 30° 開いてしまった. これは Fig. 11 の応力-歪曲線⁴⁾にみられるように, 弾性限界を越えても応力を除去

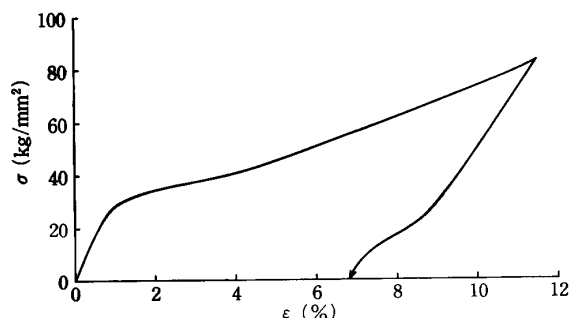


Fig. 11 Stress-strain curve of Ti-52at%Ni (700°C, 5 hrs, furnace cooled)⁴⁾.

すると歪量が異常に減少するという超弾性効果によるものである. 従ってこのタイプでも装着機能を持ち得ず, クリップとしての実用化は困難である.

(iii) Yasargil 型

TiNi は変態温度区間以上の高温においては極めて塑性変形し易い. また TiNi は変態温度以上での高温形状を記憶するという特性を持っている. この二つの性質を利用したものが Yasargil 型である (Photo. 2 b). 変形様式を Fig. 12 に示した. まず (a) の形状に高温変形させ, そのままの状態

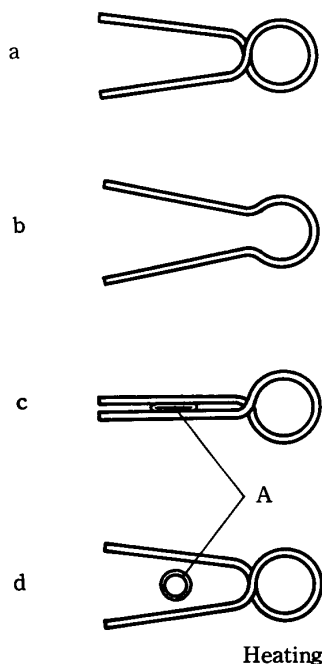


Fig. 12 Deformation process of the Yasargil-type TiNi clip.
A: silicon tube

この操作により TiNi 試料は (a) の形状を記憶する. 次に室温で (b) の形状となるまで塑性変形させる. 装着する場合は, (c) のように再びねじらせて彎曲部の弾性を利用しチューブを押える. 彎曲部を変態温度以上に加熱すると, 記憶効果によって (a) の高温形状に戻るため (c) のように外力を要せず除去が可能となる.

実用 Ag クリップは約 4 atm までの圧力に抗してチューブを塞ぐことができたが, 比較試験の結果 Yasargil 型 TiNi クリップはこれとほぼ同程度の抗圧力を持つことが分かった. 加熱するとクリップは完全に高温形状に戻るため, 先端の開き幅が 4 mm となり容易に除去することができた. しかしながら装着時の開き幅は 2 mm 程度しか得られなかった. 実用されている Yasargil クリップでは, 全長 9 mm のもので先端直線部の装着時の開き幅は 4 mm となっている. 作製した Yasargil 型 TiNi クリップは全長 9.5 mm であるから, 先端部開き幅が少なくとも 4 mm なければ, 血管あるいは組織を損傷することなく安全且つ確実に装着することができない. このため幅を 2 mm 以上にして装着したが, Ag クリップに比して極端に抗圧力が低下してしまった. この点で実用条件を満足し得なかった.

(iv) Ag, TiNi 接合型

このタイプは Ag クリップと TiNi を併用したもので, Fig. 13 に示すように Ag に TiNi を接合している. 装着は Ag 部で行ない, 除去は TiNi 部を加熱し形状記憶効果で Ag クリップを拵げさせて行なうものである. 接合にはスポット溶接を用いたが, 強度が十分でなかったため 0.2 mm φ のスチールワイヤーで補強した. 接合型としては, TiNi 部にプレートを使用したものと, ワイヤーを使用したものの 2 種類を作製した.

通常 V 字型クリップの開き角は, 装着, 除去時共に最低 30° は必要である. プレート接合型の場

4) 本間敏夫: 選研彙, 27 (1971), 245.

合、装着時及び除去時の開き角が各々 45° 、 60° と十分に条件を満足する値が得られた。しかしこのサイズの TiNi プレートでは弾性力が大きすぎるため、Ag クリップの抗圧力を減じる結果となりチューブを完全に塞ぐことが不可能であった。この問題を解決するにはプレートをより薄いものにすれば良いと考えられるが、現在のところこのような試料がないため実験を行なうことができなかった。

ワイヤー接合型は上述のプレート接合型の欠点を補う意味で、プレートの代わりに $0.5\phi \times 30\text{mm}$ の TiNi ワイヤーを用いて作製したものである。性能比較試験の結果は、装着時の開き角が 45° で、抗圧力は Ag クリップと同程度まで増加した。また加熱による除去時の開き角は約 35° で、プレート接合型に比してかなり減少したが除去には十分な角度である。従ってこのタイプは、着脱可能脳動脈瘤クリップとしての機械的性質における実用条件を全て満足することができる。Photo. 3 に Ag, TiNi ワイヤー接合型クリップを示した。

4. 総 括

TiNi 試料の電気抵抗測定、熱処理後の硬度測定及び曲げ試験の結果と、作製した4種類の TiNi 脳動脈瘤クリップにおける性能試験の結果をまとめると、

- (1) TiNi 試料のマルテンサイト変態開始温度 (Ms) は 42°C 、逆変態終了温度は約 80°C であった。
- (2) TiNi を軟化するための最適熱処理条件は、 700°C で 1hr あるいは 20hr 保持し炉冷した場合であり、硬度は Hv 253 から Hv 204 まで低下した。
- (3) 局部的な折り曲げにより彎曲部に crack が発生したが、硬度が低いもの程 crack 発生までの変形量が大であった。
- (4) V字型 TiNi クリップは彎曲部に crack が発生し、装着が不可能であった。
- (5) ピン型 TiNi クリップは超弾性効果のため、十分なクリップ能力を持ち得なかった。
- (6) Yasargil 型 TiNi クリップは、十分な抗圧力を持ち、加熱による除去も容易に行なえたが装着が困難であった。
- (7) Ag, TiNi プレート接合型クリップは装着、除去共に容易に行なうことが可能であったが、十分な抗圧力が得られなかった。
- (8) Ag, TiNi ワイヤー接合型クリップは、クリップとしての全ての実用条件を満足し、且つ加熱除去も良好であった。

脳動脈瘤クリップは狭い空間で使用するため、小型、軽量であり且つ装着機構が単純であることが望まれる。この意味ではV字型、ピン型、Yasargil 型のような TiNi を単独で用いたクリップが理想的である。しかしながら本実験の結果、局部変形時の crack 発生あるいは超弾性といった TiNi の特異な性質により、このようなタイプのクリップを実用化することが困難であることが明らかになった。この点を改良したものが Ag, TiNi 接合型クリップである。TiNi ワイヤーを接合する分だけ多少大型となる欠点を持つが、実用化するにはこのタイプが最も有望であるとの結論を得た。

本研究遂行にあたり種々の援助を賜りました本研究所の松本実博士ならびに大川淳氏、守護嘉朗氏、加藤清一氏に感謝するとともに、本研究は文部省科学研究費補助金により行なわれたことを附記し深甚の謝意を表す。

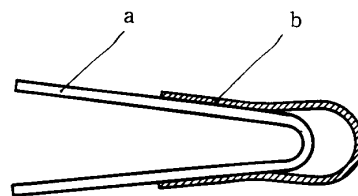


Fig. 13 Schematic representation of the Ag, TiNi composite-type clip.
a: Ag, b: TiNi

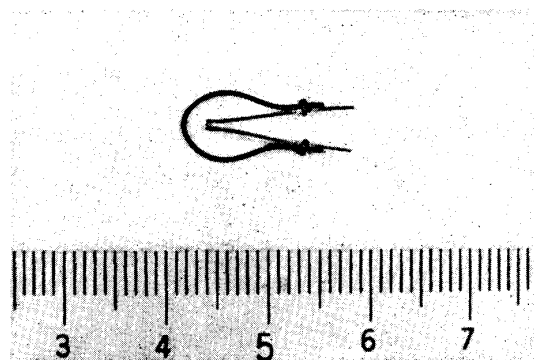


Photo. 3 Ag, TiNi wire composite-type clip